## COLOR IMAGING DEVICE AND COLOR LIGHT RECEIVING ELEMENT

Publication number: JP2004165242

**Publication date:** 

2004-06-10

Inventor:

**IWASAKI TATSUYA** 

Applicant:

**CANON KK** 

Classification:

- international:

H01L27/14; H04N5/335; H01L27/14; H04N5/335;

(IPC1-7): H01L27/14; H04N5/335

- European:

Application number: JP20020326429 20021111 Priority number(s): JP20020326429 20021111

Report a data error here

#### Abstract of JP2004165242

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new element for improving sensitivity and image quality concerning the constitution of an imaging element.

SOLUTION: A planar region having a light receiving part of an intermediate wavelength from among three primary-color light receiving parts, and another planar region laminating the other two imaging parts are arranged on an imaging element substrate. An independent light receiving part is made green for instance, and light receiving sensitivity is enhanced. Blue and red are received in the laminated light receiving part. Because wavelengths are mutually separated, color purity becomes good since wavelength separation is performed good. Consequently, pseudo-color is prevented, and the element is one superior in light receiving sensitivity. COPYRIGHT: (C)2004, JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許厅(JP)

# (12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

テーマコード (参考)

特開2004-165242 (P2004-165242A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.C1.7

FI

HO1L 27/14

 $\mathbf{D}$ 

4M118

HO1L 27/14 HO4N 5/335

HO4N 5/335

U

5CO24

#### 審査請求 未請求 請求項の数 1 〇 L (全 17 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日

特願2002-326429 (P2002-326429)

平成14年11月11日 (2002.11.11)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三

(74) 代理人 100096965

弁理士 内尾 裕一

(72) 発明者 岩崎 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ

ノン株式会社内

Fターム(参考) 4M118 AA10 AB01 BA05 BA13 BA14

CA05 CA08 CA27 CB06 FA06 FA08 FB08 FB09 FB13 FB16

GC08 GC09 GC14 GC15 GC17

5C024 CX41 GX07

## (54) 【発明の名称】カラー撮像素子及びカラー受光素子

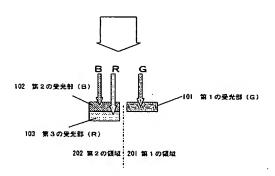
#### (57)【要約】

【課題】撮像素子の構成に関して、感度と画質を向上さ せる新規な素子を提供する。

【解決手段】 撮像素子基板上に、3原色の受光部のうち 、中間の波長の受光部を有する平面領域と他の2つの撮 像部を積層した平面領域を配置する。独立した受光部を 例えば緑とし、受光感度をあげる。積層した受光部では 、青と赤を受光する。お互いに波長が離れているので、 波長分離を良く行えるので、色純度が良くなる。これに よって偽色を防ぎ、受光感度に優れた素子となる。

図 1

【選択図】



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に形成された第1の波長域の光を検出する第1の平面領域と、第2および第3の波長域の光を検出する第2の平面領域が配置されたカラー撮像素子であって、

前記第2の平面領域において、第2の波長域を受光する部位と第3の波長域の光を受光する部位が積層されてなることを特徴とするカラー撮像素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、カラー撮像素子、受光素子に関する。

[0002]

【従来の技術】

従来の受光素子には、結晶シリコン、アモルファスシリコン、GaAsなどの化合物半導体のp-n接合あるいはp-i-n接合を用いる素子が一般に用いられている。これらの受光素子を2次元状に配列して面型の撮像素子としたり、1次元に配列してラインセンサとして用いられる。

[0003]

従来、カラーの撮像素子においては、色分離には特定の波長領域の光を透過する色フィルタを配する色フィルタ方式が一般的である。すなわち、カラー撮像素子においては、図7に示すように、CCDやCMOSセンサ702の上部に色フィルタ701を配する。色フィルタとしては、3原色である赤色(レッド(以下R))、緑色(グリーン(以下G))、青色(ブルー(以下B))の原色フィルタを配する例や、補色フィルタとしてシアン、マゼンダ、イエロー、グリーンに色分解する色フィルタ方式があげられる。

[0004]

また、高画質向けにおいては、多板方式として、色分解プリズムにより色像を分解し3枚ないしは4枚の撮像素子を用いる多板方式が挙げられる。たとえば、入射光をプリズムを用いて色分解した後、R, G, Bの3色に対してそれぞれCCDを配置する。さらに解像度を高めるためにG用CCDを2枚採用した4板式の構成も知られている。

[0005]

しかしながら、色フィルタ方式においては、課題として、1)光の一部が色フィルタで吸収されるために、光量が落ちること、2)異なる色を異なる位置で検出することで色分離がなされるため偽色が生じること、がある。また、偽色の課題を回避するために光学的ローパスフィルタを必要とし、ここでも光の損失が生じる。

[0006]

一方で、多板方式においては、高精度なプリズムや色分離膜(ダイクロイックミラー)を必要とし、高度な位置合わせ技術を必要とすることで、コストが高くなることや、装置が大きくなってしまうこと、さらには、プリズムをはじめとした光学素子で光を損失してしまうことなどの課題がある。

[0007]

偽色の解決に向けて、積層型のイメージセンサの構成が挙げられる。すなわち、異なる色に感度を有した受光素子を積層することができれば、同一の(平面)位置で色分離できるため、偽色の問題を回避できる。積層型イメージセンサとしては、Siの吸収係数の波長依存性を利用して、深さ方向で色分離をおこなうイメージセンサが提案された(特許文献1を参照)。

[0008]

【特許文献1】

米国特許 第5965875号明細曹

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

特許文献1に示された撮像素子は、偽色に対しては有効であるが、積層された各受光部の

20

10

30

40

スペクトル範囲がブロードであり、色分離が不十分であるという問題がある。

#### [0010]

また、実質的に所望の色信号に変換される光量が少なくなる。各受光部のPーN接合の深さを設計することで、ある程度の色分離を制御可能であるが、色分離を高めようとすると感度が低くなってしまうなど、感度と色分離がトレードオフの関係になり、その設計には制限が大きい。

#### [0011]

特に、視感度の高い緑に対しての感度と色分離の両立が難しい。たとえば、一般的な可視カラーイメージセンサにおいては、赤、緑、青はそれぞれ450nm付近、550nm付近、650~700nm付近にピーク感度を有することが好ましい。しかしこの素子は、緑の感度ピークが500nmであり、理想と比べてやや短波長側に寄っており、赤の感度は長波長方向によっているために、色純度が劣ることになる。

#### [0012]

さらには、3層の積層構造により配線をはじめとした構造が複雑になり、製造が困難になり、コストが高くなることも問題もある。

#### [0013]

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、上記従来技術に対して、感度が高く、高度な色分離能力を有し、偽色が 少ない撮像素子を提供することにある。

#### [0014]

本発明は、基板上に形成された第1の波長域の光を検出する第1の平面領域と、第2および第3の波長域の光を検出する第2の平面領域が配置されたカラー撮像素子であって、前記第2の平面領域において、第2の波長域を受光する部位と第3の波長域の光を受光する部位が積層されてなることを特徴とするカラー撮像素子である。

#### [0015]

またその平面配置が、第1の平面領域と第2の平面領域がチェッカ配列もしくは囲み配列で配置されていることを特徴とし、

さらに、第1の波長域の中心波長が前記第2及び第3の波長域の中心波長のいずれか一方よりも長く、他方よりも短いことが特徴であり、

特に、第1の波長域は緑、第2の波長域は青、第3の波長域は赤に対応していることを特徴としている。

#### [0016]

また前記基板がシリコン基板であって、シリコン基板の第2の領域に配した第2及び第3の波長域の光を受光する部位と、シリコン基板上に配された配線層と、配線層上の第1の領域に配した第1の波長域の光を受光する部位を有することを特徴とする撮像素子である

#### [0017]

また第 2 及び第 3 の波長域の光を受光する部位は、前記シリコン基板内の深さの異なる位置に配することを特徴とし、シリコン基板の第 1 の領域に、トランジスタもしくは電荷結合素子を有することが好ましい。

#### [0018]

さらに、第1の波長域を受光する部位は有機半導体で構成されていてもよく、前記第1の波長域を受光する部位を構成する有機半導体と、第2の領域に配する色フィルタが同一材料を有していてもよく、さらに好ましくは有機半導体の移動度が0.001から1cm2/Vsの間にあるとよい。

#### [0019]

また、第1及び第2及び第3の波長域の光を受光する部位で検出された信号は、シリコン 基板に配された増幅器によって信号増幅がなされたり、シリコン基板に配された電荷転送 部によって電荷転送がなされることが素子の小型化にとっても好ましい形態である。

#### [0020]

50

10

20

30

さらに本発明は、前記のカラー撮像素子の構成を備えた受光部を有する受光素子であって 、撮像以外の目的に利用できる。

[0021]

【発明の実施の形態】

図1に本発明の撮像素子の原理図を示す。

[0022]

撮像素子は、3原色の緑、青、赤に対して感度を有する受光部101,102,103を 有する。緑の受光部を有した第1の平面領域と、赤と青の受光部が厚さ方向に積層された 第2の平面領域が配置されている。

[0023]

赤と青の受光部は積層された構造を持ち、同一の面内位置で赤と青の色を検知するため、 従来の色フィルタを用いて赤青緑すべてを異なる場所で検知する手法と比べて、第1の作 用として、偽色が少ないという効果がある。偽色は、ナイキスト周波数より高い空間周波 数の画像成分がナイキスト周波数以下の領域に折り返されることにともなう偽信号で、折 り返し歪み(aliasing)と呼ばれる。折り返し歪みの多い信号から画像を組み立 てると、いわゆるモアレが生じてしまうものである。

[0024]

他にも、従来の色フィルタを用いた場合、赤、青、緑の3つの受光部(ピクセル)で一つ の画素を構成するが、本発明では2つの受光領域で一つの画素を構成するため、同一サイ ズの受光部を適用した場合には、画素が小さく、解像度が大きいことになる。逆に、同一 の解像度であれば、受光部の面積を大きく取れる。これにより、第2の作用として、解像 度が大きい撮像素子や、大きな開口率を有した撮像素子を実現することができる。すなわ ち、同一の精細度で作製した場合でも、より髙精細の画像を撮像素子とすることができる

[0025]

さらには、色フィルタでの光の損失が回避されるため、光の利用効率が高くなり、感度が 向上する。色フィルタや光学的ローパスフィルタをはじめとする光学部品が軽減されると いう作用もある。

[0026]

また、前述の図8の例に示した従来技術に紹介した撮像素子に比べて、色純度及び感度を 髙くすることができる。特に緑の感度を髙くしようとすると、色純度や赤青の感度を著し く損なう傾向があるが、本発明の撮像素子においては、緑の感度が高く、赤、青も十分色 分離可能な撮像素子とすることができる。

[0027]

さらに、3層すべてを積層した構成は、配線をはじめとした構造が複雑になるが、本発明 では2層の積層であるため、配線をはじめとした構成が簡略化されるという作用がある。 これにより、信号読み出しが容易になることや、低コストで作成できることなどの効果が ある。

[0028]

また、前述の多板方式の撮像系に比べると、撮像素子が一つですむことや、髙精度な色分 解プリズム、ダイクロイックミラーなどが必要なくなるため、小型化、低コスト化が可能 である。

[0029]

以下、本発明の撮像素子について、詳しく説明する。

[0030]

<撮像素子の構成>

本発明の撮像素子の構成は、第1の波長域の光を検出する第1の平面領域と、第2および 第3の波長域の光を検出する第2の領域の2つの平面領域が配置されている。その第2の 領域においては、第2の波長域を受光する部位と第3の波長域の光の受光部が積層されて いることが特徴である。

10

20

30

20

30

40

50

[0031]

図1は本発明の撮像素子の画素構成を説明する模式断面図である。

[0032]

図において101は第一の受光部、102は第2の受光部、103は第3の受光部である。第1の波長域を受光する第1の受光部は第1の平面領域に配され、第2および第3の波長域の光の受光部は、第2の平面領域に積層して形成されている。

[0033]

それぞれの受光部で検出する波長スペクトル範囲は、第1の波長域の中心波長が、前記第2及び第3の波長域の中心波長のいずれか一方よりも長く、他方よりも短いことが好ましい。これは、第2、3の受光部において積層構成で色分離する際に、第2と第3の波長域が離れているほうが分離しやすいためである。

[0034]

図3に波長域と中心波長について、その関係を示した。図4にはそれぞれの波長域の相対関係の例を示した。さらに言えば、可視域のカラー撮像素子として、第1の波長域は緑、第2の波長域は青、第3の波長域は赤に対応していることが好ましい。たとえば、青としては波長400~500nm程度、緑としては波長500~600nm程度、赤としては波長600nm程度以上の光を検出することがあげられる。すなわち、好ましい例の一つとして、第一の領域に緑の受光部を配し、第2の領域に青の受光部と赤の受光部を積層して配する構成があげられる。

[0035]

このようなの画素(第1、2の領域)を2次元配列することで撮像素子が構成される。第1 および第2の領域の平面配列としては、図2に示すように、ライン配列、チェッカ配列や千鳥配列、囲み配列などがあげられる。CCDやマトリックス配線との適合性において、ライン配列やチェッカ配列が好ましく、偽色が生じにくいと言う観点でチェッカ配列や囲み配列が好ましい。

[0036]

受光部で光一電気変換された信号電荷もしくは信号電流は、いわゆる電荷結合素子(CCD)や、X-Yアドレス方式を用いたMOS型撮像素子(いわゆるCMOSセンサ)の手法により、画素位置の選択とともに読み出される。

[0037]

ここで、各波長域の受光部の配置例は上述にかぎられるわけではなく、図9に示すように、本発明の撮像素子の受光部の配置方法は多様である。例えば、第1の受光部に赤や青を配してもよいし、第2及び第3の受光部および積層順序も任意の順序が可能である。

[0038]

これらの中でも、緑の視感度が高いことや、赤と青の波長が離れているため積層構成において色分離しやすいことなどの理由で、第1の受光部で緑を検出することが好ましい。

[0039]

また第1の受光部で緑を検出する場合、第2の受光部で青、第3の受光部で赤を検出するのが好ましい。これは、従来技術の撮像素子と同様の原理に基づいて、第2と第3の受光部をSiをはじめとする同一材料で構成し、その第2の受光部の膜厚を第2の色の進入可能な厚さに設定することで、第3の色との吸収係数の差を利用して色分離が可能だからである。このような構成は、特に、第1の受光部に緑の受光部とすることで、緑に対して受光感度、色分離が優れた撮像素子とすることができるとともに、第2,3の受光部を同一材料で形成することで構成が単純になるという利点がある。

[0040]

次に、撮像素子に適用する受光素子について説明する。

[0041]

受光素子には、光導電効果や光起電力効果を用いることができる。構成としては、光伝導型、p-n接合型、ショットキー接合型、PIN接合型、MSM(金属一半導体一金属)型の受光素子やフォトトランジスタ型の受光素子を適用することが挙げられる。

20

30

40

50

[0042]

受光素子を構成する材料としては、Si, a-Si, CdS, ZnS, Se, SeTeAs, ZnSe, GaAsなどの無機半導体材料や、任意の有機半導体材料を用いることができる。

[0043]

また、第1の受光部は、単色のみ(たとえば緑)を検知する受光素子が好ましい。シリコンなどの受光素子の上に色フィルタを配することで構成することもできるが、ある色(たとえば緑)を選択的に検知する受光素子がより好ましい。このような受光素子として、有機半導体材料を適用することがあげられる。

[0044]

図13にはメロシアニンの吸収スペクトルを示す。このようの有機半導体材料を受光素子 に適用することで、ある色(緑)を選択的に感度を有した受光素子を用いることがあげら れる。

[0045]

第2,3の受光部は、積層して配置され色分離を行う。それぞれに対して、異なる材料を 積層する方法が挙げられるが、単一材料(たとえばシリコン)の吸収係数の差を用いて、 色分離を行う方法や構造が単純になり好ましい。この場合は、深さ方向に P N 接合を複数 配し、各接合の周辺で光を検出することになる。

[0046]

また、図5 a)のように第1の受光部に有機半導体からなる受光素子を適用し、第2、第3の受光部にシリコンの受光素子を適用することが好ましい例である。第2、第3の受光部は、シリコンの吸収係数の波長依存性を利用して、色の分離がなされる。特に、第1(緑)の受光部に有機半導体を適用し、第2(青)、第3(赤)に対してはシリコンにおける光吸収長の差を用いて色分離する構成は、赤と青の波長が離れているために、PN接合の深さに関しての設計範囲が広がり、効果的に色分離が可能となることから、好ましい構成の一つである。このような構成により、感度が高く、十分な色分離能を有し、安定した駆動が可能な撮像素子を実現できる。

[0047]

他にも図5b)のように、第1、2の受光部に有機半導体からなる受光素子を適用し、第3の受光部にシリコンの受光素子を適用する例もあげられる。

[0048]

これらの構成の特徴の一つは、シリコン基板をベースとすることで、既存技術のCCD技術やC-MOS技術を用いることができ、高速で安定した駆動を実現できることにある。

[0049]

さらに、シリコン基板の第 1 の領域には C C D やトランジスタなどを配し、その上方に第 1 の受光部を配することで、面積の有効利用がなされている。すなわち、このような構成により、高密度な受光素子の配置が可能となり、より高解像度の撮像素子を実現できる。

[0050]

また下記の観点から、第1の受光部は有機半導体からなることが好ましい。第一に、図 5 のように、第1の受光部を配線上などに形成する場合には、製膜で受光素子を作成できることが必要であり、有機半導体やアモルファス S i を適用することが好ましい。

[0051]

第二に、図6のように第1の受光部の有機半導体を、第2の領域にも覆うように形成する ことで、第2の領域においては色フィルタとして機能させることもできる。このような構 成は、第2、第3の受光部での色分離向上が期待できる。

[0052]

また、第1の受光部の形成工程の一部を、第2の領域の色フィルタ形成工程と兼ねることができる。

[0053]

また、アモルファスSiや有機半導体からなるTFTを用いることで、大面積のイメージ

センサを実現することができる。この場合も、第2、3の受光部をアモルファスSiで構成する場合にも、また好適である。

[0054]

撮像素子として、上述のように R, G, B, の三原色の受光素子を配置した構成を説明したが、 4 色以上であってもかまわない。

[0055]

また、補色分離型のカラー撮像素子にも適用できる。たとえば、図10a)に、第1の領域には、シアン、イエローの受光部を配し、第2の領域には、緑とマゼンタの受光部を積層した構成の例を示した。他にも、図10b)のように第1の受光部は白色(赤青緑すべての色)を検知するものとし、青、赤の受光部を積層する構成などの例などもあげられる

[0056]

(信号読み出し)

本発明の撮像素子の信号読み出しには一般的なCCDやCMOSセンサの手法を適用できる。

[0057]

CCDを適用した転送読み出し方式として、画素の電荷信号を転送スイッチにより、アナログシフトレジスタに転送し、レジスタの動作で信号を出力端に準じ読み出す方法が挙げられる。ラインアドレス(line address)型、フレーム転送(frame transfer)型、フレームインターライン転送(frame interline transfer)型、フレームインターライン転送(frame interline transfer)型方式などが挙げられる。また、CCDには2相構造3相構造や4相構造、さらには埋め込みチャンネル構造などが知られるが特に、こだわらず任意の構造を適用できる。

[0058]

他には、アドレス選択方式として、1画素づつ順次マルチプレクサスイッチとデジタルシフトレジスタで選択し、共通の出力線に信号電圧(または電荷)として読み出す方式が挙げられる。2次元にアレイ化された X ー Y アドレス操作の撮像素子が C M O S センサとして知られる。これは、 X ー Y の交点に接続された画素に儲けられたスイッチは垂直シフトレジスタに接続され、垂直走査シフトレジスタからの電圧でスイッチがオンすると同じ行に設けられた画素から読み出された信号は、列方向の出力線に読み出される。この信号は水平走査シフトレジスタにより駆動されるスイッチを介して順番に出力端から読み出される。

[0059]

出力信号の読み出しには、フローティングディフュージョン検出器や、フローティングゲート検出器を用いることができる。また画素部分に信号増幅部を設けることや、相関二重サンプリング(Correlated Double Sampling)の手法などにより、S/Nの向上をはかることができる。

[0060]

信号処理には、ADC回路によるガンマ補正、AD変換機によるデジタル化、輝度信号処理や、色信号信号処理を施すことができる。色信号処理としては、ホワイトバランス処理や、色分離処理、カラーマトリックス処理などが挙げられる。NTSC信号に用いる際は、RGB信号をYIQ信号の変換処理を施すことができる。

[0061]

(有機受光素子)

先に述べたように、本発明の撮像素子では、受光素子には有機半導体を適用することが好ましい例といえる。以下においては、特に有機半導体を用いた受光素子について説明する

[0062]

本発明に好適な有機半導体として、以下に示す化合物が好適である。

[0063]

50

40

10

20

30

40

50

ペリレン、テトラセン、ペンタセン、ピレン、に代表されるアセン類、およびその誘導体。ポリアセチレン誘導体、チオフェン環を有するポリチオフェン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)誘導体、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)誘導体、ポリチエニレンビニレン誘導体、ベンゼン環を有するポリフェニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリキノリン誘導体等の共役高分子化合物。ジメチルセクシチオフェン、クオータチオフェンに代表されるオリゴマー、および銅フタロシアニン誘導体に代表される有機分子、トリフェニレン誘導体に代表されるディスコチック液晶、プリ(9,9-ジアルキルフルオレン-ビチオフェン)共重合体に代表される液晶ポリマー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0064]

また、ここでいう有機半導体とは、広義にはキャリア(電子、ホール)の移動を利用できる有機材料であり、一般的な色素や顔料を含み、たとえば、ローダミンB、エオシンーY、クマリンなどの色素材料を適用することもできるし、アゾ顔料やスクアリリウム顔料、アズレニウム顔料、フタロシアニン顔料などを適用することもできる。

[0065]

受光層としては、これらの有機半導体材料、色素材料を混合したり、積層したりすることも可能である。たとえば、受光スペクトルを制御した有機半導体(色素)材料と電気伝導度の優れた有機半導体材料を混合することなどが考えられる。

[0066]

また、本発明で用いられる有機化合物半導体層はその電気伝導度を調整する為に適当なドーパントを含有していても良い。ドーパントの種類としてアクセプター性の $\mathbf{l}_2$ 、 $\mathbf{B}_{\mathbf{r}_2}$ 、 $\mathbf{C}_{\mathbf{l}_2}$ 、 $\mathbf{I}_2$  C  $\mathbf{l}_3$  、  $\mathbf{E}_3$  、  $\mathbf{P}_5$  、  $\mathbf{H}_2$  S  $\mathbf{O}_4$  、  $\mathbf{F}_6$  C  $\mathbf{I}_3$  、  $\mathbf{T}_6$  C N Q (テトラシアノキノジメタン)、ドナー性の $\mathbf{L}_1$  、  $\mathbf{K}$  、  $\mathbf{N}_4$  、  $\mathbf{F}_6$  医  $\mathbf{I}_6$  、  $\mathbf{F}_6$  であるアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等があげられる。

[0067]

図11は本発明の有機受光素子における一例を示す断面図である。

[0068]

a) 受光層 1 1 0 2 (有機半導体層) 3 を上下の電極 1 1 0 1 で挟んだ単層構成のもの、b) は単層構成であるが電極をパターニングし光入射部を開口させたもの、c) は 2 種類の有機半導体層を積層させた 2 層構成であり、たとえば p 型の有機半導体 1 1 0 3 と n 型の有機半導体 1 1 0 4 を積層し、 p n 型の受光素子とすることが挙げられる。 d) は 3 種類の有機半導体 1 1 0 5 、 n 型の有機半導体 1 1 0 4 を積層し、 p i n 型の受光素子とすることや、 それぞれの層を光吸収層をキャリア輸送層で挟んだ構造として用いることが挙げられる。 e) さらには、 2 種類のイオン化ポテンシャルや電子親和力の異なる有機半導体材料の多層に積層した多層構造 1 1 0 6 のものである。

[0069]

ただし、これら図11にしめすものは、基本的な素子構成であり有機受光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機受光層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける。電子注入効率の良い電子注入層を陰極、電子輸送層界面に挿入する、など多様な層構成をとることができる。

[0070]

またキャリア輸送層としては、電子輸送層としてアルミキノリノール錯体誘導体(代表例は、 A I q )などの材料、また、ホール輸送層 6 には、例えばトリフェニルジアミン誘導体(代表例は、 α - N P D や T P D )などの材料が用いることができる。

[0071]

受光層に適用する有機半導体材料としては、膜質に優れ、移動度が高いことがキャリア失 活を低減することや高速応答の観点から好ましい。材料設計の指針として、伝導度(移動

20

30

40

50

度)を高めるためには分子間結合を強めることが考えられる。しかし、一方で、結合を強くしすぎるとバンド幅が広がり、吸収スペクトルがブロードになる傾向が生じる。本発明の有機半導体材料としては、ある波長域(たとえば緑)に対して選択的に感度を有した材料が好ましい。このような観点から、結合の強さ、移動度は、ある適当な範囲となるように設定することが好ましい。本発明者らが鋭意検討したところ、たとえば、本発明においてもっとも効果を発揮する緑を選択的に受光する受光素子においては、移動度が10~-6から10~1程度が適当である。その中でも10~-3から10~0cm2/Vsの範囲が好ましい。

[0072]

有機受光素子において、有機化合物を含む層は乾式成膜法あるいは湿式成膜法により成膜される。乾式成膜法の具体的な例としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、MBE法等の物理気相成長法あるいはプラズマ重合等のCVD法が挙げられる。湿式成膜法としては、キャスト法、スピンコート法、ディッピング法、LB法等が用いられる。

[0073]

受光層の厚みは、その吸収係数にも依存するが、 $10\mu$ mより薄く、好ましくは $0.5\mu$ m以下、より好ましくは $0.05\sim0.5\mu$ mの厚みに薄膜化することが好ましい。

[0074]

さらに本発明で用いられる電極は導電体であれば特に限定はされないが、例えばAI、Cu、Ti、Au、Pt、Ag、Cr等の金属材料、ポリシリコン、シリサイド、ITO(Indium Tin Oxide)、ZnO,SnO₂、等の無機材料も好適であるが、ハイドープされたポリピリジン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンに代表される導電性高分子および炭素粒子、銀粒子等を分散した導電性インク等を用いることができる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

[0075]

有機受光素子の信号取り出しは、通常のシリコンの受光素子からの信号取り出しに準じた手法で行うことができる。たとえば、一定量のバイアス電荷を蓄積ダイオードに注入して(リフレッシュモード)おき、一定の電荷を蓄積(光電変換モード)後、信号電荷を読みすことがあげられる。有機受光素子そのものを蓄積ダイオードとして用いることもできるし、別途、蓄積ダイオードを付設することもできる。信号電荷の読み出しには、前述のCCDやCMOSセンサの読み出し手法を適用することができる。

[0076]

本発明の撮像素子で用いる基板としては、特に限定するものではないが、シリコン基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、が用いられる。

[0077]

なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコーン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性プラスチック、金属などで素子部分をカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。この場合吸水性の高い物質をパッケージング内に存在させる事も可能である。

[0078]

なお、上記は、本発明にかかる撮像素子、受光素子及び撮像素子を適用した撮像素子の一例を示したに過ぎず、本発明により得られた撮像素子、受光素子の用途はこれのみに限定されるものでないことは言うまでもない。

[0079]

【実施例】

以下に実施例をあげて、本発明を説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に限ら

れるものではなく、上述の概念に含まれるものであれば、その構成、製法は、こだわらな い。

#### [0080]

(実施例1)

本実施例においては、数値的な見積もりにより、図1に示す構成の撮像素子の優位性を示 した例である。

#### [0081]

図に示すように、緑を検出する第1の領域と、青と赤の光を検出する第2の領域が配列し ており、第2の領域において、青を検出する受光部102、赤を検出する受光部103の 順番で積層された撮像素子である。緑に吸収スペクトルのピークを有した有機半導体から なる受光部を、青と赤はシリコンからなる受光部をモデルケースとしている。青と赤は、 シリコンにおける吸収長の違いを用いて分離がなされる。すなわち、図5a)準じた構成 をモデルとしている。

#### [0082]

すなわち、第1の波長域の光を検出する第1の領域と、第2および第3の波長域の光を検 出する第2の領域が配列して形成された撮像素子であって、

第2の領域において、第2の波長域を受光する部位と第3の波長域の光を受光する部位が 積層されてなることを特徴とする撮像素子であり、特に第1の波長域は緑、第2の波長域 は青、第3の波長域は赤に対応している撮像素子である。

#### [0083]

計算モデルは、緑の受光素子の吸収スペクトルとして、色フィルタと類似形状の吸収スペ クトルとして、中心波長 0.55μm、標準偏差 0.03μmの正規分布を仮定した。赤 と青はSiの吸収スペクトルの波長依存性を利用し、深さ方向で色分離を行うモデルの上 での計算した結果である。シリコン基板における青、赤の受光部(PN接合)の深さは、  $0.15 \mu$  m、 $2.0 \mu$  m 近傍とした。

#### [0084]

また、第1、第2の領域の面積率は同一とし、それぞれの受光部の開口率は50%として いる。

#### [0085]

一方で、比較例1として、Siの吸収スペクトルの波長依存性を利用し、深さ方向で赤青 緑の3色の色分離を行うモデルを扱った。シリコン基板における青、緑、赤の受光部深さ は、  $0.2\mu$  m、  $0.6\mu$  m、  $2.0\mu$  mとした。 開口率は 5.0% とした。

このような系の光入射量及び色分離能力を、見積もった結果を表1に示す。

#### [0087]

## 【表 1 】

	比較例	実施例1
青受光率	~19%	31%
緑受光率	~19%	50%
赤受光率	~19%	31%
青色分離率	~68%	91%
緑色分離率	~48%	56%
赤色分離率	~53%	80%

#### [0088]

ここで、受光率とは、単色光が撮像素子に入射した際に、その光が所望の受光部で検出さ れる割合を示す量であり、たとえば、青の受光率とは、入射した青の光(たとえば波長4 5 0 n m の 光 ) の 内 、 青 の 受 光 部 で 受 光 で き る 割 合 で あ る 。 受 光 率 が 大 き い こ と は 、 そ の 色に対する感度が高い撮像素子ということができる。

20

10

30

## [0089]

また、色分離率とは、撮像素子の色分離の能力を示す指標として導入した量であり、ある波長の光が入射した際に、RCBの信号のうちの所望の色信号に振り分けられる割合に対応する量である。たとえば、青の色分離率としては、青(波長450nm)の光が入射された際に、

(青の受光部で検出される光量)/((青の受光部で検出される光量)+(緑の受光部で検出される光量)+(緑の受光部で検出される光量))で示される量である。

#### [0090]

ここで青、緑、赤はそれぞれ 4 5 0 、 5 5 0 , 6 5 0 n m の波長の光が入射したときの値とした。

[0091]

表からわかるように、本実施例の図1及ぶ図5a)に準じた構成を適用することで、感度 (表受光率)に優れた撮像素子、特に緑に対して十分な感度を有した素子とすることがで きることがわかる。また、色分離にも優れた撮像素子とすることができることがわかる。

[0092]

(実施例2)

実施例 1 の系に加えて、第 2 の領域に赤、青を透過し、緑を吸収する色フィルタを配した場合の例である。すなわち図 6 の構成に対応したモデルである。

[0093]

色フィルタとして、中心波長  $0.55\mu$  m、標準偏差  $0.03\mu$  mの正規分布の吸収スペクトルを有したフィルタを仮定した。これは、第 1 の受光部を構成する光吸収材料と同の材料で色フィルタを構成することを鑑みている。

[0094]

このような系の光入射量及び色分離能力を、見積もった結果を表 2 に示す。

[0095]

#### 【表2】

	比較例	実施例2
青受光率	~19%	31%
緑受光率	~19%	50%
赤受光率	~19%	31%
青色分離率	~68%	91%
緑色分離率	~48%	~100%
赤色分離率	~53%	80%

[0096]

実施例1に比べると、領域2に色フィルタを配することで、赤、青の受光部で緑の光が検 出されなくなるため、さらに緑の色分離率が向上している。

[0097]

(実施例3)

本実施例においては実施例1に準じた構成のСМОSセンサ型の撮像素子の例である。

[0098]

実施例1と同様に、緑を検出する第1の領域と、青と赤の光を検出する第2の領域が配列しており、第2の領域において、青を検出する受光部102、赤を検出する受光部103 の順番で積層された撮像素子である。

[0099]

図5a)のように青と赤の受光部はシリコン基板の第2の領域に設けてある。一方で、緑の受光部は配線層の上の第1の領域に設けてある。シリコン基板の第1の領域には、トランジスタやキャパシタが配してある。

[0100]

また、本実施例は、図2d)に示すように、第1、2の領域は囲み配列に配列している。

10

20

30

[0101]

緑の受光部としてメロシアニンからなる有機半導体の光吸収層を適用した有機受光素子を用い、赤と青はSiの受光部を用いた撮像素子である。青はシリコン基板504における表面から浅い位置に設けた第2の受光部502で検知され、赤は、深い位置に設けた第2の受光部503で検知される。すなわち、赤と青を、シリコンにおける吸収係数の波長依存性を用いて、色分離がなされる。各受光部は、シリコン基板に設けられた増幅器505を介して読み出される。

[0102]

まず、一般的な C M O S センサ作製手法に基づいて、シリコン基板に青の受光部( p n 接合)と赤の受光部が積層された積層型シリコンイメージセンサを作製した。

[0103]

シリコン基板における青、赤の受光部の深さは、 $0.15\mu m$ 、 $2.0\mu m$ とした。配線層を形成し、その上に、緑の有機受光素子を積層することで作製した。緑の有機受光素子は不図示のビア配線によりシリコン基板に接続される。それぞれの受光素子は、各画素のシリコントランジスタに接続され、通常のCMOSセンサと同様な方式で読み出される。すなわち、X-Yの交点に接続された画素に儲けられたスイッチは垂直シフトレジスタに接続され、垂直走査シフトレジスタからの電圧でスイッチがオンすると同じ行に儲けられた画素から読み出された信号は、列方向の出力線に読み出される。この信号は水平走査シフトレジスタにより駆動されるスイッチを棟して順番に出力端から読み出される。各画素は、4トランジスタ構成からなる。

[0104]

第1の領域に配する緑の受光素子は、受光部にスパッタ法にて厚さ100nmの酸化亜鉛膜、真空蒸着により厚さ100nmのメロシアニン膜、さらに、厚さ80nmのAg膜を成膜することで作製した。Ag膜は、受光部の中央に開口した形状にパターニングされている。図13にメロシアニンの吸収スペクトルを示す。

[0105]

[0106]

ま た 、 比 較 例 3 と し て 、 一 般 的 な べ イ ヤ 配 列 の 色 フ ィ ル タ を 配 し た 撮 像 素 子 を 用 意 し た 。

[0107]

本実施例の撮像素子は、比較例3に比べて偽色が少なかった。また、緑の受光素子を配線やトランジスタと同じ面内位置に配することや赤と青の受光部が積層されることで、面積の有効利用がなされているため、高精細に画素を配置することが可能である。このことは、トランジスタや配線の配置面積を大きくとれるなどの利点にもつながる。また色フィルタを必要としないため、感度も良好であった。

[0108]

また比較例2とし比較して、色分離と感度に優れた。特に、緑の感度および色分離能が高かった。比較例2と比べると、赤の感度が1.2倍、青の感度が1.2倍、緑の感度が1.3倍であった。また、赤の色分離率は1.2倍、青の色分離率は1.1倍、緑の色分離率は1.6倍であった。また、設計上、受光部の積層が2層であるため、インタコネクト配線や、トランジスタの配置などで、構造上の自由度が大きいという特徴がある。

[0109]

(実施例4)

本実施例においては、メロシアニンは全面に、すなわち第1の領域のみならず第2の領域にも製膜し、第2の領域においては緑を吸収する色フィルタとして機能させたところ、感度が若干落ちたものの、色分離能の高い撮像素子となった。これは、実施例2の計算の結果を支持する結果である。

20

10

30

20

30

40

50

[0110]

(実施例5)

本実施例は、シリコン基板の第1の領域にCCDを、第2の領域に赤の受光部を配し、配線上の第1の領域に緑の有機受光素子、第2の領域に青の有機受光素子を配した例である

[0111]

信号の読み取りには、赤は勿論のこと、青と緑もシリコン基板のCCDを用いて行う。CCDはインターライン型のCCDとした。

[0112]

第1、第2の領域の配置は、図2a)のようにチェッカ配列とした。

[0113]

まず、一般的なCCDの作製手法に基づいて、シリコン基板に赤の受光部と電荷転送部を作製し、その上に配線層を形成し、さらにその上に、青及び緑の有機受光素子を作製した。青の受光素子の受光層にはDCM1、緑の受光層にはエオシンYを採用した。

[0114]

緑の受光素子は、実施例3に準じた。青の受光素子は、スパッタ法にて厚さ100nmの酸化亜鉛、真空蒸着法にて電子輸送層としてアルミニウムトリスキノリノール(以下、Alq3 と記す)を膜厚50nm、青吸収層として厚さ100nmのDCM1、正孔輸送層として厚さ150nmのN、N'ービス(3-メチルフェニル)-N、N'ージフェニルー(1,1'ービフェニル)-4-4'ージアミン(以下、TPDと記す)さらに厚さ80nmのポリピリジン膜を成膜した。ポリピリジン膜は、受光部を開口した形状にパターニングされている。TPD膜、ポリピリジン膜はアルミやW-Siなどの電極を介してシリコン基板の電荷蓄積部に接続された。

[0115]

実施例の撮像素子は、偽色が少なく、色分離と感度も良好であった。

- [0116]
- (実施例6)

緑を検出する第1の領域と、青と赤の光を検出する第2の領域が配列しており、赤、青、緑ともにシリコンによる受光部で検出する例である。

[0117]

本実施例は、図12に示すようにシリコン基板の第1の領域およぶ第2の領域ともに、 P N 接合が 3 段積層された構造の受光部を有する。それぞれは、青、緑、赤の受光部深さに対応し、深さは、 0 . 2  $\mu$  m 、 0 . 6  $\mu$  m 、 2 . 0  $\mu$  m とした。

[0118]

また、第1の領域には、赤と青を吸収し緑を透過する色フィルタを、第1の領域には、赤と青を透過し緑を吸収する色フィルタを配した。第1、第2の領域の配置は、図2a)のようにチェッカ配列とした。

[0119]

第1の領域で緑を、第2の領域で赤と青を検出する。すなわち、第1の領域においては、緑の受光部の信号を検出するようにトランジスタとの接続がなされ(赤、青の受光部の検出回路は必要ない)、第2の領域においては、赤と青の受光部の信号を検出するようにトランジスタとの接続がなされる。

[0120]

本実施例の撮像素子は、比較例3に比べて偽色が少なかった。また、赤と青が積層されることで、面積の有効利用がなされているため、高精細に画素を配置することができ、トランジスタや配線の配置面積を大きくとれるなどの利点がある。

[0121]

また比較例2とし比較して、色分離に優れた。特に、緑の感度および色分離能が高かった。比較例2と比べると、また、赤の色分離率は1.3倍、青の色分離率は1.2倍、緑の色分離率は1.6倍であった。また、設計上、実質的に、受光部の積層が2層であるため

、インタコネクト配線や、トランジスタの配置などで、構造上の自由度が大きいという特徴がある。

[0122]

(実施例7)

本実施例は、ガラス基板 1 2 0 3 上の第 1 の領域に緑の有機受光素子 1 2 0 1 、第 2 の領域に青と赤を吸収長の長さで色分離可能な a — S i からなる受光素子 1 2 0 2 、さらに a — S i からなる T F T 、キャパシタや配線などを配し、ラインセンサとした例である。配列は第 1 の領域が第 2 の領域を囲んだ画素が 1 列に配列したものとなっている。

[0123]

[0124]

さらに緑の有機受光素子を作製した。

[0125]

緑の有機受光素子は、受光部にスパッタ法にて厚さ100nmの酸化亜鉛膜、蒸着により厚さ100nmのメロシアニン膜、電荷輸送層として厚さ1μmのTPD膜、さらに電極として厚さ80nmのAg膜を成膜することで作製した。Ag膜は、受光部の中央に開口した形状にパターニングされている。Ag電極はアルミなどの電極を介してa—Siからなるキャパシタ、さらにはTFTへの接続される。それぞれの受光素子からの信号は、TFTを介して、アドレス選択方式で読み出された。

[0126]

本実施例の撮像素子は、偽色が少なく、色分離と感度に優れた。また、本実施例においては a - S i を用いた T F T を用いた信号読みだしを行っているため、大面積の撮像素子を実現できた。

[0127]

(実施例8)

本実施例は、図14に示すように、第1の領域に緑の有機受光素子、第2の領域に赤の有機受光素子、さらに基板を挟んでその下に青の有機受光素子を配したカラー受光素子の例である。第1の領域は、第2の領域を同心円状に囲むように配置された。

[0128]

赤、緑、青の受光部にはそれぞれ銅フタロシアニン、ローダミンB, テトラセンを用いている。

[0129]

石英基板の裏面上に透明電極として厚さ 1 0 0 n m の Z n O を製膜後、第 2 の領域に厚さ 1 5 0 n m の銅フタロシアニン、厚さ 2 0 0 n m の A g を製膜し、赤の受光部とした。

[0130]

次に石英基板の表面の厚さ100nmのITO膜を製膜後、第1の領域に厚さ100nmのローダミンB、第2の領域には厚さ150nmのテトラセンを配し、さらにそれぞれの領域に受光部開口を有した厚さ80nmのAg膜を製膜した。第1の領域は、表面すなわち、光照射方向からみて、開口Ag/ローダミンB/ITO/石英基板となり、緑の受光素子となる。第2の領域は、表面すなわち、光照射方向からみて、開口Ag/テトラセン/ITO/石英基板/ZnO/銅フタロシアニン/Agと青と赤の積層型受光素子となっている。それぞれの受光素子の電極に接続された電流計、からそれぞれ、緑、青、赤に対応した信号を取り出すことができる。

[0131]

50

40

10

20

本カラー受光素子は、小型で色分離能力の高いカラー受光素子であった。

[0132]

【発明の効果】

上述のようにして、本発明により、高精細化が可能で感度が高く、高度な色分離能力を有し、偽色が少ない、撮像素子を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の撮像素子の構成を示す模式断面図。

第1の受光部101を有する平面領域と、積層された第2の受光部102および第3の受光部103を有する平面領域が配置されている。

【図2】本発明の撮像素子における第1,2の領域の平面配置の一例を示す図。

10

20

【図3】感度スペクトルを示す概念図

【図4】受光部の感度スペクトルの組み合わせ例を示す概念図。

第 1 の受光部の感度スペクトル 4 0 1 、第 2 の受光部の感度スペクトル 4 0 2、

第3の受光部の感度スペクトル 403とその波長域を示す。

【図5】本発明の撮像素子の画素部の構成例を示す断面模式図。

シリコン基板 504、トランジスタ、ССD、キャパシタンスなどを有する領域505

配線層 506などを有する。

【図6】本発明の撮像素子の画素部の構成例を示す断面模式図。

【図7】従来の一般的な撮像素子を示す図。

色フィルタ 701、Si-CCD もしくはSi CMOSセンサ 702。

【図8】本発明の撮像素子の受光部の配列例を示す図。

【図9】本発明の撮像素子の受光部の配列例を示す図。

【図10】有機受光素子の構成例を示す断面模式図。

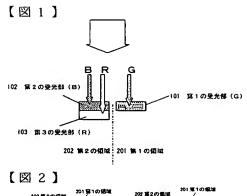
1101は電極、1102は受光層(有機半導体)、1103はp層、1104はn層、

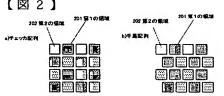
1105はi層、1106は多層構造部を示す。

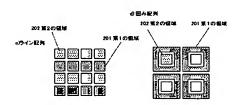
【図11】実施例6の構成を示す図。

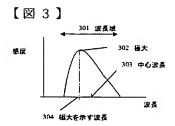
【図12】メロシアニンの吸収スペクトルを示す図。

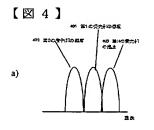
【図13】実施例8の構成を示す図。

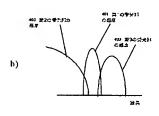


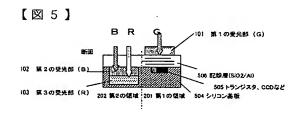


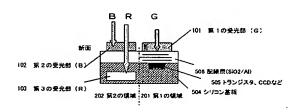


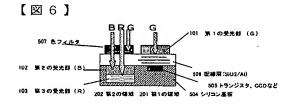


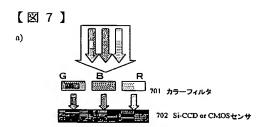


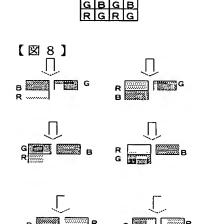




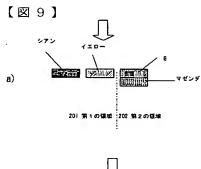


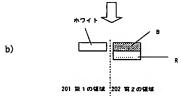


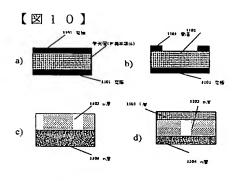




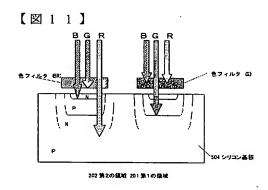
b)



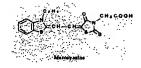


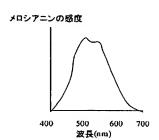






[図12]





【図13】

